Aus dem physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule
in Hannover
(weil. Leiter: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. med. vet. h. c. Josef Tereg).

Über das

Vorkommen von Urogon im Menschen- und Tierharn.

Inaugural-Dissertation
der
Hohen tierärztlichen Fakultät
der
Universität München
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt von

Ernst Fricke
approb. Tierarzt
Schlachthof-Direktor in Altenburg, S.-A.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Erschienen im Archiv für die gesamte Physiologie Bd. 156.

Bonn 1914.
Verlag von Martin Hager.

Gedruckt
mit Genehmigung der tierärztlichen Fakultät
der Universität München.

Referent: Geh. Hofrat Prof. Dr. med. et med. vet. h. c. Voit.

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meines geliebten Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0146

Über das Vorkommen von Urogon im Menschen- und Tierharn.

Die Untersuchungen über den neuerdings als „Urogon“ bezeichneten organischen Bestandteil des Harns gehen bis auf Staedeler[1]) zurück. In seiner Arbeit „Über die flüchtigen Säuren des Harns“ berichtet er, dass bei Destillation des Kuhharns Phenol — Phenylsäure — gefunden wurde. Ferner teilt er mit, dass bei der Harndestillation ein schwach gelb gefärbtes, leichtes, stickstoffhaltiges Öl von durchdringendem Geruch übergeht. Eine nähere Untersuchung dieses Öls musste wegen zu geringer Ausbeute unterbleiben. Weiter fand Staedeler die von ihm so bezeichnete Taurylsäure, der er die Formel $C_{14}H_8O_2$ als wahrscheinlich zusprach, welche damals für den mit „Kreosot“ bezeichneten Körper galt, der nach Staedeler's Annahme nichts anderes als Phenylsäure sein sollte. Endlich glaubte Staedeler noch in der Damalur- und Damolsäure zwei noch unbekannte organische Säuren gefunden zu haben. Buliginsky[2]) beschäftigte sich in seiner Arbeit „Über die Karbolsäure im Harn“ namentlich mit dem Studium der flüchtigen Säuren des Rinderharns und stellt fest, dass im sauren Destillat des Kuhharns ausser dem Phenol mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit ziemlich bedeutender Mengen Ameisen- und Essigsäure gerechnet werden muss. Er wundert sich, dass Staedeler[1]) diese unbeachtet liess. Die Frage, ob Karbolsäure präformiert im Harn vorkommt, glaubt er von vornherein verneinen zu dürfen. Seine Untersuchungen führen ihn zu der Annahme, dass weder freie noch an Alkali ge-

1) Staedeler, Annalen der Chem. und Pharmaz. Bd. 77 S. 17. 1851.

2) Buliginsky, Hoppe-Seyler's med.-chem. Unters. Bd. 2 S. 234. 1867.

bundene Karbolsäure im Harn vorkommt, dass sich solche aber nach Behandlung des Harns mit Mineralsalzen im Destillate und Ätherauszug nachweisen lässt. Schotten[1]) weist in seiner Abhandlung „Über die flüchtigen Säuren des Pferdeharns und das Verhalten der flüchtigen Fettsäuren im Organismus" mit Bestimmtheit nach, dass Staedeler's[2]) Damolsäure eine Fettsäure von mindestens 8 C-Atomen, die Damalursäure ein Gemisch von aliphatischen Säuren und Benzoesäure sei. Gleichzeitig schlägt er vor, beide Namen wieder fallen zu lassen. Auf das von Staedeler erwähnte gelblich gefärbte Öl geht Schotten nicht ein. Munk[3]) teilt in seiner Arbeit „Zur vergleichenden Chemie des Säugetierharns" die Ergebnisse seiner Analysen des Affen- und Rinderharns mit. Er untersuchte den Tagesharn von drei milchenden Kühen auf Stickstoffgehalt, das Verhältnis der freien und gebundenen Schwefelsäure und den Tribromphenolgehalt. Er stellte fest, dass sich der Harn von allen genauer untersuchten Tierharnen durch das konstante bedeutende Überwiegen der gebundenen Schwefelsäure über präformierte auszeichnete. Fred Smith[4]) beschränkt sich in seiner Publikation „The Chemistry of the Urine of the Horse" auf den Nachweis der Benzoesäure und Hippursäure. Die erste glaubte er als charakteristisch für Pferde im Ruhezustand, die letztere als typisch für Pferde im Arbeitszustand ansehen zu können. Über das Vorkommen ungebundenen Phenols scheinen keine einwandfreien Untersuchungen vorzuliegen. Die Mitteilungen von Hefftter[5]) erscheinen zweifelhaft und strittig. Er schreibt über das Auftreten von freien Phenolen nach Eingabe von Phenol. Baumann[6])[7]) gebührt das Verdienst, in den Untersuchungen „Über Sulfosäuren im Harn"[6]) und „Über die Ätherschwefelsäure der Phenole"[7]) den Nachweis der Verbindungsformen der Phenole geführt zu haben. Er isolierte nicht nur die phenylschwefelsauren Salze aus dem Harn, sondern er stellte die Verbindungen auch synthetisch dar. Die Frage der quantitativen Bestimmung von Phenolen wurde für Phenol durch Koppeschaar[8]) (Maass-

1) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 7 S. 375. 1882/83.
2) Staedeler, l. c. S. 17.
3) Munk, Maly's Ber. Bd. 10 S. 2881. 1881.
4) Smith, Proc. of the Royal Soc. of London vol. 46 p. 328. 1890.
5) Heffter, Ergebn. d. Physiol. Bd. 4 S. 242. 1905.
6) Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin Bd. 9 S. 54. 1876.
7) Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin Bd. 11 S. 1907. 1878.
8) Koppeschaar, Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 15 S. 233. 1876.

analytische Bestimmungen des Phenols) gefördert. Er führte Bestimmungen mit Bromwasser und mit einem Gemenge von Natriumbromid und Natriumbromat aus. Messinger und Vortmann[1]) klärten die Frage nicht unerheblich in ihrer Arbeit „Über eine neue Klasse von jodierten Phenolen". Sie liessen Jod und Alkali auf Phenol und ebenso auch auf Kresol einwirken. Bei dem ersteren Versuch trat Abscheidung eines gelblich-weissen, öligen Körpers ein, der unangenehm roch und offenbar ein Gemenge von Monojodphenol und Phenol darstellte. Beim Erwärmen und Zusatz von Jod im Überschuss fiel ein dunkelroter, nicht kristallinischer Niederschlag aus. Zur Ermittelung der Jodmenge, welche das Phenol aufnahm, wurde mit Natriumthiosulfat titriert und folgendes festgestellt: Auf ein Molekül Phenol wurden 6 Atome Jod verbraucht. Ähnlich gestaltete sich der Versuch mit Kresol. Alle drei Kresole gaben, in Alkali gelöst, ähnliche Verbindungen wie das Phenol: die des Orthokresol war braun, die des Meta- und Parakresol waren bräunlichgelb gefärbt. Die Menge Jod, welche von 1 Molekül des betreffenden Kresols aufgenommen wurde, wurde wie beim Phenol bestimmt: auf 1 Molekül Orthokresol wurden 4,07, auf 1 Molekül Metakresol 5,82 und auf 1 Molekül Parakresol 5,10 Jod verbraucht. Frühere Bestimmungen beschränkten sich auf die Wägungen des Tribromphenolniederschlages, während Koppeschaar[2]) wie auch Messinger und Vortmann[1]) Titrationsmethoden ausarbeiteten, die von Kossler und Penny[3]) in ihrer bedeutsamen Arbeit „Über die maassanalytischen Bestimmungen der Phenole im Harn" auf ihre Genauigkeit mehrmals untersucht wurden. Sie stellten fest, dass der bisherigen gewichtsanalytischen Bestimmung der hauptsächlich im Harn vorkommenden Phenole, des Phenols und Parakresols, einige Mängel anhaften, welche die erlangten Resultate unsicher erscheinen lassen. Kossler und Penny[3]) schlagen deshalb zur quantitativen Bestimmung der Phenole im Harn „Zur Bestimmung durch Titrieren mit Jod" einige Abänderungen des bisherigen Verfahrens vor. Früher wurde zur Ausscheidung der Harnphenole aus ihren ätherschwefelsauren Salzen ohne weiteres eine Destillation des

1) Messinger und Vortmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin Bd. 22 S. 2313. 1889.

2) Koppeschaar, l. c. S. 233.

3) Kossler und Penny, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 17 S. 117. 1893.

Harns mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen. Kossler und Penny dampften den Harn auf zirka ein Fünftel ein und fügten dann so viel Schwefelsäure zu, bis die Flüssigkeit etwa 5 % der ursprünglichen Harnmenge enthält, worauf fraktioniert destilliert wurde. Wie lange die wiederholte Destillation fortzusetzen ist, bzw. auf welches Volumen die saure Harnflüssigkeit konzentriert werden muss, geben sie nicht an. Neubauer und Vogel[1]) heben hervor, dass der mit Schwefelsäure angesäuerte Harn nur bis zur Hälfte abzudestillieren sei. Die ersten Destillate werden vereinigt und mit etwas Calciumkarbonat versetzt, hierauf geschüttelt, bis die saure Reaktion verschwunden ist und abermals destilliert. Das jetzt erhaltene Destillat ist zur Titration mit Jod geeignet. Es wird nun die zur Titration bestimmte Flüssigkeit in eine Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel gebracht und mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge (aus Natrium hydricum e natrio) bis zur ziemlich stark alkalischen Reaktion versetzt. Dann taucht man die Flasche in ein heisses Wasserbad, in welchem sie längere Zeit verbleibt. Zu der heiss gewordenen Flüssigkeit lässt man sodann $^1/_{10}$-n. Jodlösung hinzufliessen, und zwar 15—25 ccm mehr von der $^1/_{10}$-n. Jodlösung, als man vorher $^1/_{10}$-n. Natronlauge zugesetzt hatte. Man verschliesst darauf das Gefäss sofort und schüttelt wieder um. Nach dem Erkalten wird angesäuert und das freigewordene Jod in der Flasche selbst mit Natriumthiosulfid zurücktitriert. Bei allen folgenden Portionen der Harnfraktionen wird ebenso verfahren, solange noch Jod in nennenswerter Menge vorhanden ist. Die von den einzelnen Destillaten gebundenen Jodmengen werden addiert; die Summe repräsentiert dann das von den Phenolen zur Bildung des Trijodsubstitutionsderivates verbrauchte Jod. Dieses Verfahren eignet sich ebensogut zur Bestimmung des Parakresols. In seiner Abhandlung „Über die quantitative Bestimmung des Phenols im Harn“ prüft Neuberg[2]) das oben beschriebene Verfahren von Kossler und Penny[3]) noch einmal nach. Durch die Zahlen seiner Resultate stellt er fest, dass die ausserordentliche Schärfe für die Bestimmung beider Phenole ganz ausser Zweifel steht.

1) Neubauer und Vogel, Anleitungen zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns, 10. Aufl., S. 186. 1898.

2) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 27 S. 123—134. 1899.

3) Kossler und Penny, l. c. S. 117.

Der Harn ist möglichst frisch zu verarbeiten, da eine Vermehrung von Phenol bzw. Kresol nach einer Mitteilung von Salkowski[1]) „Über die Bildung von flüchtigen Fettsäuren bei der ammoniakalischen Harngärung“ von Baumann gefunden wurde. (Angaben des letzteren konnte ich nicht auffinden.) Die Vermehrung soll von der Spaltung der Oxysäuren und Ätherschwefelsäuren herrühren. Ob es sich um eine Vermehrung freier oder gebundener Harnphenole handelt, ist aus den Mitteilungen nicht ersichtlich.

Die Frage des Vorkommens der Phenole im Harn schien durch Baumann's[2]) Arbeiten erschöpft zu sein. Hoppe-Seyler[3]) glaubte zwar anfänglich, dass ausser dem eigentlichen Phenol keine anderen mit demselben homologe Verbindungen im Pferdeharn enthalten seien, und zwar deshalb, wie Baumann[4]) in seiner Arbeit „Über α-Kresylschwefelsäuren“ nachwies, weil er die zu den Salzen des Harns gerechnete Kresylschwefelsäure übersah. Später stellte Baumann aber in seiner Abhandlung „Über Sulfosäuren im Harn“[5]) das Vorkommen von Phenylschwefelsäure und in der „Über gepaarte Schwefelsäuren im Organismus“[6]) auch von Kresylschwefelsäure durch die Elementaranalyse im Pferdeharn fest und untersuchte dann auch Staedeler's[7]) Angaben über das Vorkommen von Kresolen im Kuhharn. Hierbei fand er, dass das erhaltene Produkt nur zum geringen Teil aus Phenol bestand. Auch stellte er in seiner Arbeit „Über den Nachweis und die Darstellung von Phenolen“[8]) aus der Analyse der Sulfosalze der Phenole fest, dass die aus dem Pferdeharn gewonnenen „Phenole“ zu mehr als 85% Parakresol enthielten. Ebenso teilt Preusse[9]) in seiner Arbeit „Über das Vorkommen isomerer Kresylschwefelsäuren im Pferdeharn“ die Meinung, dass im Pferdeharn ein Gemenge von Kresolen enthalten sei, und zwar am

1) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 13 S. 264. 1889.

2) Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 9 S. 54. 1876, und Bd. 11 S. 1907. 1878.

3) Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Anal., 4. Aufl., S. 108. 1875.

4) Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 9 S. 1389. 1876.

5) Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 9 S. 54. 1876.

6) Baumann, Pflüger's Arch. Bd. 13 S. 285. 1876.

7) Staedeler, l. c. S. 17.

8) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 6 S. 186. 1882.

9) Preusse, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 2 S. 355—357. 1879.

meisten Parakresol, weniger Orthokresol und noch weniger Metakresol. Weiter gibt er an, „von den unter normalen Verhältnissen im Harn von Säugetieren vorkommenden aromatischen Schwefelsäuren habe ich bis jetzt die Phenyl- und Kresylschwefelsäuren in ihren Kaliumsalzen darstellen können. Das Mengenverhältnis, in dem Phenyl- und Kresylschwefelsäure im Harn der Pflanzenfresser vorkommen, ist wechselnd und abhängig von der Fütterung". Er glaubt, dass ohne Zweifel die Beimengung isomerer Kresole die Ursache ist, weshalb es Baumann[1]) nie gelang, das aus dem Pferdeharn gewonnene Parakresol zur Kristallisation zu bringen.

Die Richtigkeit der bisherigen Ansichten lässt Mooser[2]) nicht gelten. In der Abhandlung „Zur Kenntnis der aromatischen Körper des Harns" betont er, dass ihm beim Kuhharn immer das Fehlen der charakteristischen Trijodphenolfärbung aufgefallen ist. Er untersuchte daher bei der Umrechnung der Titrationsresultate [Kossler-Penny[3])] zur Klärung des anzuwendenden Faktors die zur Gewinnung des hypothetischen Öls erforderlichen Mengen Kuhharn auf ihren Phenolgehalt. Er verarbeitete 3000 Liter Kuhharn, von Kühen verschiedenen Alters unter Sommer- und Winterregime und bei verschiedener Fütterung aufgefangen, nach folgenden, im wesentlichen sich an Kossler und Penny's Methode anschliessenden Verfahren: Der sofort nach seiner Gewinnung auf dem Wasserbade bis auf ein Zehntel seines Volumens eingedampfte Harn wurde portionsweise zu je 500 ccm mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und so lange der Destillation unterworfen, bis im letzten Destillate keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr eintrat. Die vereinigten Destillate wurden dann mit Kalkmilch alkalisch gemacht und nunmehr im Kohlensäurestrom abermals destilliert. Die übergegangenen, mit Kalilauge leicht überneutralisierten Portionen dienten durch eine erstmalige Ausschüttelung mit reinstem Petroläther im Scheidetrichter zur Gewinnung der Hauptmenge des Öls. Die wässerige, alkalische, die Phenole enthaltende Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade konzentriert, im Katz'schen Extraktionsapparat nochmals mit reinstem Petroläther extrahiert und nach Entzug des geringen Ölrestes mit verdünnter Schwefelsäure leicht übersäuert. Nach Er-

1) Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 9 S. 1389. 1876.
2) Mooser, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 63 S. 180—200. 1909.
3) Kossler und Penny, l. c. S. 117.

schöpfung mit dem gleichen Extraktionsmittel ist die früher gelbe Flüssigkeit farblos klar und reagiert nicht mehr mit Millon's Reagens, ein Zeichen, dass die Phenole quantitativ ausgezogen sind. Nach dem Abdunsten des Petroläthers der sauren Extraktion erhält man als Rückstand einen braunschwarzen Sirup, der alle Reaktionen des Kresols zeigt. Die Vakuumdestillation mittels der Wasserstrahlpumpe gab bei 133—134° C. ein farbloses, lichtbrechendes, dickflüssiges Öl von intensivem, unangenehmen, an Kresol erinnernden Geruch. Der Siedepunkt [1] [2] nach Siwoloboff war 200° C. Nach Vervollkommnung des Heizapparates, resp. Ersatz des offenen durch ein mit Kupferumhüllung geschlossenes Paraffinbad erhielt man bei 23 mm Druck und einer Siedetemperatur von 105—106° C. vier Fraktionen von gleicher, leicht gelblicher Farbe und Kresolgeruch. Die Siedepunktsbestimmung [1] [2] nach Schleiermacher ergab bei 760 mm im Mittel 199,9° C. (erstens 198,5°, zweitens 200,9°, drittens 202,9°, vierten 203,0° C.). Die Resultate der Elementaranalyse ergaben die Gewissheit, dass die „Phenole" nur „Kresole" sein konnten. Es gelang durch Abkühlen mit fester Kohlensäure sofort, die dickflüssigen Fraktionen zur Kristallisation zu bringen. Nach Vereinigung der vier Portionen in einem Gefäss und Stehenlassen im Exsikkator erhielt man bei Zimmertemperatur Kristalle. Die Elementaranalyse ergab, berechnet für $C_6H_7(CH_3)(OH)$ $C_{77,05}H_{8,26}O_{14,68}$. Molekulargewicht (Gefrierpunktserniedrigung) 121—123. Die Stickstoffbestimmung nach Dumas und Kjeldahl [3] ergab kein Resultat, während der Destillationsrückstand im Vakuumkölbchen stark stickstoffhaltig war. Das spezifische Gewicht 1,0201 bei 15° C. Der Brechungsexponent, mit Pulfrich'schem Refraktometer gemessen, war im Mittel 1,5289 bei 24° C. Die ätherische Lösung des Öls zeigte sich optisch inaktiv. Mooser [4] untersuchte dann in seiner Arbeit das Öl genauer, welches schon Staedeler [5] gefunden hatte, und legte dem neu ermittelten Hauptbestandteil den Namen „Urogon" bei. In seiner Schlussbetrachtung sagt er dann, „dass es ihm nicht

1) Arnold, Repet. d. Chem., 11. Aufl., S. 33, 37 u. 329. 1903.

2) Jochmann, Experim. Phys., 14. Aufl., S. 268—269. 1900.

3) Dumas und Kjeldahl, Hammarsten's Lehrb. d. physiol. Chem. 1910 S. 654.

4) Mooser, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 63 S. 182—198. 1909.

5) Staedeler, l. c. S. 17.

nur gelungen sei, den Beweiss zu erbringen, dass die bisher übliche Methode zur Phenolbestimmung zu falschen Resultaten führen kann, sondern, dass er im Urogon einen Körper isoliert habe, der, gleichzeitig mit den Phenolen zur Titration gebracht, mit Jod ebenfalls eine Verbindung eingeht und möglicherweise unter den herrschenden Bedingungen ein Phenol zu bilden imstande sei". In dem isolierten Öl Staedeler's hat er in dem wesentlichen Bestandteil, dem Urogon, einen einheitlichen Körper mit bestimmten Eigenschaften erkannt, der wahrscheinlich infolge isomerer Verschiebungen bis jetzt genaue Definitionen noch nicht zulässt, und zwei Spaltungsprodukte desselben, Urogen und Urogol.

Urogen ($C_{21}H_{42}$) wird sowohl aus Urogol als auch aus dem nach seiner Destillation im Vakuumkölbchen verbleibenden stickstoffhaltigen Rückstand durch wässerige Kalilauge gewonnen. Der Siedepunkt des Urogen ist im Hochvakuum bei grünem Licht 140,0°, bei gewöhnlichem Druck 309—310. Molekulargewicht 285,6. Das Urogen verhält sich wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff. Brom, in seine Schwefelkohlenstofflösung gebracht, wird trotz mehrtägiger Sonnenbelichtung nicht addiert. Urogen kristallisiert anscheinend im monoklinen System in seidenglänzenden, feinen Nädelchen, die sich zu schuppenartigen Gebilden vereinigen. In kaltem Alkohol sind dieselben kaum löslich, schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Dagegen löst sich Urogen leicht in Benzol, Äther, Toluol, aus welch letzterem es durch Alkohol gefällt wird. Schwerlöslich in Eisessig, leicht in Aceton und Petroläther gibt die Substanz mit keinem Reagens Färbung oder Fällung. Sie ist vollkommen geruchlos und von wachsartiger Konsistenz. Das Urogen wird also, wie erwähnt, mit wässeriger Kalilauge aus dem Urogonöl dargestellt. Schon in der Kälte tritt bei Berührung kleinster Mengen des vorher im Vakuum fraktionierten Öls mit nicht zu verdünnter Lauge ein terpentinartiger Geruch auf, besonders dann bemerkbar, wenn das Öl in Gasform mit Kalilauge in Berührung kommt, was bei zu rasch verlaufender Verbrennung nach Dumas[1]) öfter vorkommt. Ein Versuch, bei welchem 2 g Öl mit 5%iger Kalilauge am Rückflusskolben gekocht wurden, ergab durch Petrolätherextraktion ein Gemisch von grünlichen Tropfen mit einer weisslichen, paraffinähnlichen

1) Dumas, Hammarsten's Lehrb. d. physiol. Chem., 7. Aufl., S. 650 u. 654. 1910.

Masse. Bei Kathodenlichtvakuum ging die Destillation dieses Gemisches ungleich langsamer vonstatten als die des nicht umgewandelten Öls. Der Siedepunkt stieg im Vakuum auf über 150° C. Eine Trennung konnte auf diese Weise nicht erreicht werden. Das Reaktionsgemisch, kalt leicht in Stücken zerschneidbar, wurde im Einschlussrohr mit Kalilauge von 1 : 1 in Berührung gebracht. Unter häufigem Umschütteln wurde die Röhre 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Eine anfangs gebildete braune Masse wird zusehends geringer und erweckt den Anschein der Muttersubstanz von zwei am Ende des Versuchs vorgefundenen Produkten: eines Harzes und filziger Nadeln, die sich beim Erkalten als weisse Masse in Schuppen ausscheiden. Petroläther löst diese. Deshalb wird der Rohrinhalt im Katz'schen Extraktionsapparat damit erschöpft. Der Petrolätherrückstand ist gelblich und scheidet beim Erkalten vorwiegend weisse, filzige Nadeln aus. In heissem Alkohol mit Mühe gelöst, fallen diese Nadeln beim Erkalten mit blendend weissem Glanze aus und werden durch Filtration gesammelt. Nach Auswaschen und zweimaligem Umkristallisieren mit heissem Alkohol wird diese weisse Masse (Urogen) im Exsikkator getrocknet.

Urogol (C_7H_8O). Die Berechtigung, dasselbe als ein Phenol anzusehen, wird abgeleitet aus seinem chemischen Verhalten. Bei der Kalischmelze ist seine neutrale Reaktion erwähnt, ferner auch die Löslichkeit in Alkali und die Leichtigkeit, mit welcher das Urogol aus solchen Lösungen durch Kohlensäure wieder ausgeschieden wird. Seine Flüchtigkeit mit Wasserdampf sowie das milchige Aussehen dieses Destillates, sein süsslicher Geschmack, die Färbung mit Millon's Reagens und Ferrichlorid, seine Fällbarkeit mit Brom und Jod, sein kreosotartiger Geruch sind Phenoleigenschaften. Auffallend ist die beinahe theoretische Übereinstimmung der prozentualen Zusammensetzung von Urogol und Urogon. Im Mittel ergab das letztere $C_{77,95}H_{7,83}{}^{0}{}_{0}$, Urogol $C_{77,9}H_{7,98}{}^{0}{}_{0}$. Der Siedepunkt nach Schleiermacher: Urogol 207,6° C., Urogon 199,9° C., Parakresol 202,3° C. Die Bromverbindung gibt gelblich-weissen, nicht kristallinischen Niederschlag, der sich in Natronlauge mit weinroter Färbung löst. Ferrichlorid ergibt die gleiche Färbung wie mit (Para-)Kresol. In Schwefelsäure löst sich Urogol mit Rotfärbung, während die Kresole dies farblos tun. In Schwefelsäure ist unser Phenol schwer löslich, gibt milchige Trübung, die erst auf Zusatz von Alkohol verschwindet. 1 g Urogol in 100 ccm Wasser erfordert

140 ccm Alkohol, während alle drei Kresole sich in der gleichen Menge Wasser ohne Zusatz klar lösen. Konzentrierte Salpetersäure gibt einen orangegelb gefärbten Körper, leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Das Molekulargewicht (nach Gefrierpunktserniedrigung) ist 113,3. Die Polarisationsebene wird von alkoholischer Lösung von Urogol nicht gedreht. Der Brechungsexponent beträgt 1.53054 bei 26° C. Nach der Methode Kossler-Penny lässt sich das Urogol unter Anwendung des Faktors für Parakresol quantitativ ermitteln. Als grosser Unterschied im Verhalten des Urogols gegen Phenol und Kresol sei das lästige Nachbläuen der Stärkelösung bei Titration erwähnt, welches das Ende derselben nicht sicher erkennen lässt. Diese Eigentümlichkeit, die bei Indol und Skatol ebenfalls konstatiert ist, ist auch bei sämtlichen Phenolbestimmungen im Harn aufgefallen. Das Jodprodukt des Urogols ist tief grasgrün, während Phenol einen weinroten, Parakresol einen schmutzig grünen Niederschlag lieferte.

Mooser nimmt auch an, dass das Urogon und nicht die isomeren Kresole, wie Preusse[1]) glaubt, der Grund ist, weshalb es Baumann[2]) nicht gelang, das aus dem Harn gewonnene Parakresol zur Kristallisation zu bringen. Eine Mitteilung von Brieger[3]) „Über die flüchtigen Phenole, deren Ätherschwefelsäuren im menschlichen Urin vorkommen" liess vermuten, dass das Urogon auch im menschlichen Urin vorkommt. Er erwähnt, dass bei der Destillation des an die Phenole gebundenen Kalis ölige Tropfen übergingen. Hoppe-Seyler[4]) teilt mit, dass im Pferdeharn neben dem Phenol flüchtige, „kampferartige Körper" vorkommen. Ganz am Schlusse seiner Abhandlung sagt Mooser[5]) dann noch, dass die Bruttoformel des Urogen annähernd gleich mit der von R. Willstaedter's[6]) Phyten ist, welches dieser mit F. Hocheeder zusammen in einer Arbeit „Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Chlorophyll" beschreibt. Er glaubt ferner andeuten zu dürfen, dass vielleicht das

1) Preusse, l. c. S. 355–357.

2) Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 9 S. 1389. 1876.

3) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 4 S. 208. 1880.

4) Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Anal., 4. Aufl., S. 109. 1875.

5) Mooser, l. c. S. 200.

6) Hocheeder und Willstaedter, Liebig's Annal. d. Chem. Bd. 354 S. 205. 1907.

Urogon ebenfalls ein im Tierkörper umgewandeltes Abbauprodukt des Chlorophylls ist. Über die chemischen Eigenschaften des Urogons sagt er folgendes[1]):

Isomer mit den Kresolen hat das Urogon auch annähernd denselben Siedepunkt und die Reaktionsfähigkeit mit Millon's Reagens mit den Kresolen gemein. Typisch für dasselbe ist der charakteristische Güllegeruch, der allen mit ihm in Berührung gekommenen Gegenständen hartnäckig anhaftet. Trotz seines hohen Siedepunktes ist das Urogon leicht flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Aceton, Eisessig. In Alkalien vorerst unlöslich, verschwindet die milchige Suspension beim Erhitzen unter Entwicklung eines eigentümlichen, an Cymol erinnernden Geruches. Die Reaktion mit Lakmuspapier ist neutral. Millon's Reagens färbt die kleinsten Spuren zwiebelrot, mit Fehling'scher Lösung tritt keine Reaktion, mit Natriumbisulfid keine Verbindung, mit Silbernitrat keine Reaktion ein. Phloroglucin mit Salzsäure ruft keine Färbung hervor; dagegen löst sich das Urogon in konzentrierter Schwefelsäure mit schön roter Farbe. Es enthält keinen Stickstoff, Oxymethylgruppen nach Zeissl fehlen, denn die Behandlung des Urogons mit Jodwasserstoff ergab nie einen Niederschlag von Jodsilber, so dass mit Sicherheit das Fehlen der genannten Gruppe im Ölmolekül angenommen werden kann. Kontrollbestimmungen mit Alkohol überzeugten von der Beweisfähigkeit des negativen Versuchs. Das Reaktionsgemisch weist einen teerartigen Geruch auf. Das wenig reaktionsfähige Öl zeigt eine besondere Empfindlichkeit gegen Kali. Während die wässerige Lösung einen Kohlenwasserstoff abgibt, das Urogon, liefert die Schmelze mit festem Kali ein Phenol, das Urogol. Diese Ergebnisse sind um so auffallender, da man gerade der Anwesenheit von verdünnter Kalilauge die Möglichkeit einer quantitativen Trennung des frisch gewonnenen Urogons von den Phenolen im Harn verdankt, ohne dass je Auftreten von Kohlenwasserstoff bemerkt wurde. Diese Erwägungen zwangen zu der Vermutung, dass das aus der Vakuumdestillation hervorgegangene Urogon eine Veränderung durchgemacht haben müsste, möglicherweise die Fähigkeit besitze, sich intramolekulär umzulagern. Eine Stütze dieser Annahme sieht man in der Farbenveränderung sowie in der Beobachtung, dass jedesmal, wenn

1) Mooser, l. c. S. 184, 189, 193, 194.

die Trennung des Urogens nicht sofort nach dem Zusatz der nötigen Kalilauge vorgenommen werden konnte, die erst nach mehreren Tagen ausgeführte Extraktion mit Petroläther wenig oder gar kein Urogon lieferte. (Vergl. fünften Versuch mit Schweineharn.) Da man sich von der Unlöslichkeit alkalischer Phenolate im Petroläther durch qualitative und quantitative Versuche überzeugt hatte, und auch Gemische isomerer Kresole mit Phenol kein anderes Verhalten zeigten, ja sogar tagelanges Extrahieren solcher Mischungen mit Petroläther keine wägbaren Verluste ergaben, liegt es nahe, auch dem Urogon phenolartige Eigenschaften zuzuschreiben in den Fällen, wo es sich bei Gegenwart von Kalilauge nicht mehr, wie früher, in Petroläther löst.

Einer Anregung des Herrn Geheimrat Professor Dr. Tereg, weitere Versuche über das Vorkommen von Urogon im Tierharn auszuführen, verdanke ich meine nachfolgend beschriebenen Versuche mit Tierharn. Ebenso veranlasste mich Herr Professor Dr. Dhéré, meine Versuche auch auf den Menschenharn auszudehnen und gleichzeitig Ermittelungen über das quantitative Vorkommen des Urogons anzustellen.

Meine Versuche wurden mir allerdings zum Teil etwas erschwert durch den Umstand, dass es mir nur gelang, relativ geringe Harnmengen der verschiedenen Tiere zu erhalten, weshalb auch die Ausbeute an den neuen organischen Harnbestandteilen teilweise ziemlich spärlich ausfiel.

Vor Erledigung der eigentlichen Aufgabe unternahm ich zunächst einen Vorversuch mit Rinderharn, dem bereits von Mooser[1]) untersuchten Objekt, und zwar unter genauer Beobachtung seiner Methode, um mir vom „Urogon“ erst eine Vorstellung machen zu können. Nachträglich erst ging ich zu meinen Spezialversuchen über, die ich mit Harn vom Pferd, Esel, Schaf, von der Ziege, vom Schwein und Hund ausführte, um das qualitative Vorkommen von Urogon festzustellen. Später folgten dann weitere Versuche über das quantitative Vorkommen von Urogon mit Rinder- und Schweineharn, dem mir am leichtesten zugänglichen Material, sowie auch mit Harn vom Menschen. Letzteren untersuchte ich nach Aufnahme gewöhnlicher, gemischter Kost und nach Aufnahme vegetarischer Kost.

1) Mooser, l. c. S. 156—200.

Vorversuch.

Rinderharn.

Im Laufe der Untersuchung gelangten im ganzen 20 Liter Rinderharn zur Verarbeitung. Diese wurden an mehreren Tagen von ein und derselben gesunden, vierjährigen Kuh aufgefangen, welche ein gleichmässiges Futter, aus Heu, Weizenschale und Gerstenschrot bestehend, erhielt. Der alkalisch reagierende Harn zeigte gelbbraune Farbe. Spezifisches Gewicht 1,041. Er wurde in 40 Portionen von je 500 ccm auf dem Wasserbade bis auf ein Zehntel seines Volumens eingedampft und hierauf mit 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und so lange destilliert, bis im letzten Destillat keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr eintrat. Die Destillation erfolgte in einem Fraktionskolben über freier Flamme, unter Benutzung eines Liebig'schen Kühlers. Um zu Anfang heftig auftretende Siedeverzüge zu vermeiden, wurden einige Siedesteinchen in den Kolben hineingelegt. Zwischen 95 und 100° C. ging ein schwach trübes, sauer reagierendes, gelbliches Destillat über, welches zum Schlusse der Destillation intensiver gelbe Farbe zeigte und keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr ergab. Das Destillat hatte etwas stechenden, nicht gerade angenehmen Geruch (Kuhstall). Je zwei solcher Destillate wurden vereinigt und mit Kalkmilch alkalisch gemacht. Hierauf wurden sie unter Durchleitung eines schwachen — von einem Kipp'schen Apparat gelieferten — Kohlensäurestroms einer abermaligen Destillation unterworfen, wobei zwischen 95 und 99° C. ein schwach trübes, gelbliches Destillat überging, welches schwach sauer reagierte und mit Kalilauge leicht alkalisch gemacht wurde. Die so übergegangenen Portionen wurden dann zusammen im Scheidetrichter erstmalig mehrfach mit reinstem Petroläther ausgeschüttelt. Sodann wurde die ätherische Schicht mit peinlichster Sorgfalt von der wässerigen getrennt. Die ätherische Schicht, die nach Mooser[1]) die Hauptmenge des Öls enthalten soll, liess ich in Kristallisierschälchen an der Luft verdampfen. Als Rückstand verblieb am Grunde der Schälchen ein gelbbraunes, sehr leicht flüchtiges Öl, welches typischen Güllegeruch aufwies. Die Ausbeute aus 20 Liter Kuhharn war nur ziemlich gering; immerhin genügte sie, um die

1) Mooser, l. c. S. 168.

nachfolgend beschriebenen Reaktionen mit dem Öl auszuführen, die es als Urogon identifizierten. Mit Lakmuspapier reagierte das Öl neutral. Mit Millon's Reagens gab es rote Farbe. Mit Fehling-scher Lösung und auch mit Silbernitrat gab es keine Reaktion. Bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure färbte sich das Öl rot. Da es sehr leicht flüchtig war, wurde der tropfenartige Rückstand in dem einen Kristallisierschälchen unter dem Mikroskop untersucht. Hierbei waren deutliche Tropfen sichtbar, die zum Teil aus nadel- und sternförmigen Aggregaten bestanden. Die übrige wässerige, alkalische, die Phenole enthaltende Portion wurde auf dem Wasserbade konzentriert und dann im Katz'schen Extraktionsapparat nochmals extrahiert. Zu diesem Zwecke wurde reinster Petroläther in einem Schott'schen Kolben auf dem Wasserbade verdampft. Über dem Kolben war der Extraktionsapparat nach Katz mit Flachglasspirale angebracht, in dem sich die wässerige Portion befand. Mit dem Katz'schen Apparat stand dann weiter ein Kugelkühler in Verbindung. Nach Entzug des geringen Ölrestes wurde die wässerige, alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert. Nach Erschöpfung mit dem gleichen Extraktionsmittel war die früher gelbe Flüssigkeit farblos klar und zeigte keine Reaktion mehr mit Millon's Reagens: ein Zeichen, dass die Phenole ausgezogen waren. Nach dem Abdunsten des Petroläthers der sauren Extraktion verblieb ein geringer schmutzig schmieriger Rückstand im Schälchen.

Spezialversuche.

1. Pferdeharn.

Im Laufe der Untersuchung gelangten im ganzen 20 Liter Pferde-Mischharn zur Verarbeitung. Diese wurden an mehreren Tagen von einer gesunden, achtjährigen Stute und einem ebenfalls gesunden sechsjährigen Wallach aufgefangen, die mit Heu, Hafer und Häcksel gefüttert waren. Der alkalisch reagierende Harn war trübe, zäh und schleimig; er hatte gelb-braune Farbe. Spezifisches Gewicht 1,031 bis 1,034. Er wurde in 40 Portionen von je 500 ccm bis auf ein Zehntel seines Volumens auf dem Wasserbade eingedampft und hierauf mit 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und dann so lange in der beim Vorversuch beschriebenen Weise destilliert, bis im letzten Destillate keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr eintrat. Zwischen 95—102° C. ging ein trübes, sauer reagierendes

Destillat über von schwach gelblicher Farbe und stechendem Geruch Nach Vereinigung von je zwei solchen überdestillierten Portionen und Alkalisierung mittels Kalkmilch unterwarf ich sie bei Durchleitung eines schwachen Kohlensäurestromes einer abermaligen Destillation. Zwischen 96 und 99° C. ging ein klares, ganz schwach gelbliches Destillat über, welches neutral reagierte. Unter Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion wurden die sämtlichen so übergegangenen Portionen dann vereinigt und im Scheidetrichter erstmalig mehrfach mit reinstem Petroläther ausgeschüttelt. Die die Hauptmenge des Öls enthaltende ätherische Schicht liess nach Verdampfen des Petroläthers in zwei Kristallisierschälchen am Grunde derselben wenig gelbliches Öl zurück. Dieses war sehr leicht flüchtig und hatte typischen Güllegeruch. Die Ausbeute aus 20 Liter Pferdemischharn war relativ gering. Immerhin war die Quantität hinreichend, um die oben (Vorversuch) beschriebenen Reaktionen damit vornehmen zu können, welche es als Urogon identifizierten. Der letzte tropfenartige Rückstand, unter dem Mikroskop untersucht, ergab nadel- und sternförmige Kristallaggregate. Die übrige wässerige, alkalische Portion extrahierte ich nach Konzentration auf dem Wasserbade abermals im Katz'schen Extraktionsapparat und verfuhr dann weiter in der beim Versuch mit Rinderharn beschriebenen Weise, bis die Farblosigkeit der vorher schwach gelblichen Flüssigkeit und das Fehlen der Millon-Reaktion bewies, dass die Phenole ausgezogen waren. Nach dem Abdunsten des Petroläthers der sauren Extraktion blieb ein geringer schmutzig-schmieriger Rückstand im Schälchen.

2. Eselharn.

Im Laufe der Untersuchung kamen zusammen 20 Liter Eselharn zur Verarbeitung. Diese wurden an mehreren Tagen von ein und derselben gesunden, elfjährigen Eselstute aufgefangen, welche mit Heu, Häcksel, wenig Hafer und jungen Mohrrüben gefüttert war. Der alkalisch reagierende Harn war trüb und zähe, hatte schmutzig gelbe Farbe; spezifisches Gewicht 1,029. Er wurde in 40 Portionen à 500 ccm auf dem Wasserbade auf ein Zehntel seines Volumens eingedampft und dann mit 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Hierauf wurde er so lange destilliert, bis im letzten Destillate keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr eintrat. Ich verfuhr hierbei wie im Vorversuch angegeben. Zwischen 95 und 101° C. ging ein trübes, schwach sauer reagierendes Destillat

über von stechendem Geruch. Nach der abermaligen Destillation der aus den Produkten der ersten Destillation erhaltenen, bis zur alkalischen Reaktion mit Kalkmilch versetzten Sammelflüssigkeit wurde unter Durchleitung eines schwachen Kohlensäurestromes zwischen 95 und 99° C. ein schwach gelbliches, neutral reagierendes Destillat erhalten, das ich nach Alkalisierung mit Kalilauge zur Gewinnung des Urogons im Scheidetrichter wieder, wie vorher angegeben, mit Petroläther extrahierte. Die ätherische Schicht wurde sodann in Kristallisierschälchen an der Luft verdampft. Nach Abdunsten des Petroläthers blieb am Grunde der Schälchen ein gelbliches, sehr leicht flüchtiges Öl zurück, welches typischen Güllegeruch aufwies. Aus 20 Liter Eselharn liessen sich nur sehr geringe Mengen Urogon gewinnen. Immerhin genügte auch hier die Quantität, um es durch die Anwendung der beim Vorversuch erwähnten Reaktionen als solches zu identifizieren. Der tropfenartige Rückstand des leicht flüchtigen Öls in einem Kristallisierschälchen wurde wieder mikroskopisch untersucht und hierbei nadel- und sternförmige Kristallaggregate gefunden. Die übrige gelbliche, wässerige Portion wurde auf dem Wasserbade konzentriert, im Katz'schen Extraktionsapparat abermals extrahiert, bis sie nicht mehr mit Millon's Reagens reagierte und ihre Farblosigkeit zeigte, dass die Phenole ausgezogen waren. Nach dem Abdunsten des Petroläthers der sauren Extraktion blieb ein geringer schmieriger Rest im Schälchen.

3. Schafharn.

Im Laufe meiner Untersuchung wurden im ganzen 10 Liter Schafmischharn verarbeitet. Diese wurden zum Teil an mehreren Tagen von einigen gesunden männlichen und weiblichen Schafen aufgefangen, zum grössten Teil wurden sie aus den Blasen geschlachteter Tiere beiderlei Geschlechtes auf dem Schlachthofe in Hannover gesammelt. Der alkalisch reagierende Harn hatte schmutzig gelbe bis gelbbraune Farbe. Spezifisches Gewicht 1,019 bis 1,021. Er wurde in 20 Portionen von je 500 ccm bis auf ein Zehntel seines Volumens auf dem Wasserbade eingedampft und hierauf mit 2.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und dann so lange destilliert, bis im letzten Destillate keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr eintrat. Ich destillierte in derselben Weise, wie beim Vorversuch mit Kuhharn beschrieben. Zwischen 94 und 100° C. ging ein schwach trübes, neutral reagierendes,

schwach gelbliches, übelriechendes Destillat über. Nach Vereinigung je zweier solcher Destillate und Alkalisierung mittels Kalkmilch unterwarf ich sie bei Durchleitung eines schwachen Kohlensäurestromes einer abermaligen Destillation. Zwischen 95 und 98° C. ging ein ziemlich klares, schwach gelbes Destillat über, welches neutral reagierte. Unter Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion wurden die sämtlichen so übergegangenen Portionen dann vereinigt und im Scheidetrichter mehrfach mit reinstem Petroläther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde dann in zwei Kristallisierschälchen an der Luft verdampft und liess nach Abdunsten des Petroläthers am Grunde der Schälchen ein gelbliches, flüchtiges Öl zurück, welches typischen Güllegeruch hatte. Die Ausbeute aus 10 Liter Schafharn war allerdings ziemlich gering. Dennoch liessen sich mit dem Öl die meisten im Vorversuch beschriebenen Reaktionen vornehmen, welche es als Urogon identifizieren liessen. Auch mikroskopisch waren Öltropfen und nadel- und sternförmige Kristallaggregate nachzuweisen. Die übrige wässerige, alkalische Schicht unterwarf ich nach Konzentration auf dem Wasserbade zur Extraktion derselben dem bekannten Verfahren im Katz'schen Extraktionsapparate und verfuhr dann weiter wie im Vorversuch beschrieben. Zum Schluss blieb ein geringer schmutzig schmieriger Rückstand im Schälchen.

4. Ziegenharn.

Im ganzen untersuchte ich im Verlauf des Versuchs 10 Liter Ziegenmischharn, die an mehreren Tagen von zwei gesunden Ziegen aufgefangen waren, die mit Heu, Leinsaatkuchen, unreifem Obst und anderen Abfällen, wie z. B. Kartoffelschale, gefüttert waren. Der alkalisch reagierende, klare Harn hatte grünlich-gelbe Farbe. Spezifisches Gewicht 1,014. Er wurde in 20 Portionen von je 500 ccm auf dem Wasserbade bis auf ein Zehntel seines Volumens eingedampft und hierauf mit 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und so lange erstmalig destilliert, bis im letzten Destillat keine Millon-Reaktion mehr eintrat. Es wurde, wie beim Vorversuch geschildert, destilliert. Zwischen 95 und 100° C. ging ein schwach grün-gelbes, trübes, neutral reagierendes Destillat über von übelriechendem Geruch. Nach der wiederholten Destillation der mit Kalkmilch alkalisch gemachten Portionen unter Durchleitung eines schwachen Kohlensäurestromes alkalisierte ich die nun bei 94 bis

99° C. erhaltenen klaren, grünlich-gelben, neutral reagierenden Destillate mit Kalilauge und extrahierte dann wie gewöhnlich im Scheidetrichter mehrfach mit reinstem Petroläther. Der nach Verdampfen des Extraktionsmittels im Kristallisierschälchen verbleibende Rückstand charakterisierte sich als Urogon, kenntlich an dem typischen Güllegeruch und den bekannten, beim Vorversuch beschriebenen Reaktionen. Die Ausbeute aus 10 Liter Ziegenharn war ähnlich gering wie beim vorherigen Versuch mit Schafharn. Der Rückstand des sehr leicht flüchtigen Öls in dem einen Kristallisierschälchen war kaum mit unbewaffnetem Auge wahrzunehmen. Es wurde deshalb unter dem Mikroskop untersucht, wo deutliche Öltropfen, nadel- und sternförmige Kristallaggregate sichtbar waren. Die übrige wässerige, alkalische, die Phenole enthaltende Flüssigkeit wurde nach Konzentration auf dem Wasserbade nach dem bekannten Verfahren im Katz'schen Extraktionsapparat nochmals extrahiert, bis die Farblosigkeit der vorher gelblichen Flüssigkeit bewies, dass die Phenole ausgezogen waren. Zuletzt verblieb nach dem Abdunsten des Petroläthers ein ganz geringer schmieriger Rückstand am Boden des Schälchens.

5. Schweineharn.

Ich verarbeitete im ganzen 10 Liter Schweinemischharn. Diese wurden nach und nach auf dem Schlachthofe in Hannover aus den Harnblasen geschlachteter Masttiere beiderlei Geschlechtes gesammelt. Der schwach sauer reagierende Harn war trüb und hatte gelbe Farbe. Spezifisches Gewicht 1,022 bis 1,024. Er wurde in 20 Portionen von je 500 ccm auf dem Wasserbade bis auf ein Zehntel seines Volumens eingedampft und mit 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und destilliert (wie im Vorversuch beschrieben), bis im letzten Destillat keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr eintrat. Diese Reaktion hörte bei diesem Versuch wesentlich früher auf als bei den vorhergehenden Versuchen. Zwischen 95 und 99° C. ging ein klares, neutral reagierendes, farbloses, stechend riechendes Destillat über. Nach Vereinigung je zweier solcher Destillate und Alkalisierung mittels Kalkmilch unterwarf ich sie unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes einer nochmaligen Destillation. Zwischen 96 und 100° C. ging dabei ein klares, farbloses Destillat über, welches schwach sauer reagierte. Unter Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion wurden die sämtlichen so gewonnenen Destillate vereinigt und im Scheidetrichter extrahiert. Die ätherische

Schicht wurde daraufhin in zwei Kristallisierschälchen an der Luft verdampft. Als Rückstand verblieben geringe Mengen gelblichen Öls in den Schälchen[1]). Wenn auch die Ausbeute an Urogon aus dem Schweineharn nur ziemlich gering war, so konnte ich es doch durch die charakteristischen Reaktionen als solches identifizieren. Den tropfenartigen Rückstand in einem Kristallisierschälchen untersuchte ich mikroskopisch und fand Kristallaggregate in Nadel- und Sternform. Die vom Petroläther getrennte wässerige, alkalische Schicht wurde nun nach Konzentration auf dem Wasserbade zur Extraktion der Phenole in der bekannten Weise im Katz'schen Apparat behandelt. Nach dem Abdunsten des Petroläthers der sauren Extraktion verblieb kein sichtbarer Rückstand am Grunde des Schälchens.

6. Hundeharn.

Im Laufe der Untersuchung verarbeitete ich 10 Liter Hundeharn. Dieser war an mehreren Tagen von ein und demselben gesunden Hunde aufgefangen worden. Selbiger erhielt Fleischabfälle, Reis, Brot und Hundekuchen als Nahrung. Der sauer reagierende Harn war von gesättigt gelber Farbe. Spezifisches Gewicht 1,025 bis 1,032. Ich dampfte den Harn in 20 Portionen von je 500 ccm auf dem Wasserbade auf 50 ccm ein, säuerte mit 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure an und begann dann mit der bekannten Destillation. Das zwischen 95 und 101° C. übergehende klare, sauer reagierende, farblose, unangenehm stechend riechende Destillat zeigte im Gegensatz zu dem aus dem Harn der Pflanzenfresser und des Schweines gewonnenen Destillat vom Anfang bis zum Ende des Destillationsprozesses keine Reaktion mit Millon's Reagens. Die weitere Behandlung des Hundeharns geschah in der üblichen Weise. Nach Vereinigung je zweier Destillate und Alkalisierung mittels Kalkmilch destillierte ich unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes nochmals. Zwischen 95 und 98° C. ging ein klares, farbloses Destillat über, welches neutral reagierte und mit Kalilauge alkalisch gemacht wurde. Nach Vereinigung aller dieser Destillate extrahierte

1) Versehentlich war bei den Destillationen eine schon zweimal destillierte Portion, welche bis zur alkalischen Reaktion mit Kalilauge versetzt war, stehen geblieben. Die daraufhin erst nach mehrtägigem Stehen ausgeführte Extraktion mit Petroläther im Scheidetrichter ergab gar keine Spur von Urogon nach dem Abdunsten des Petroläthers.

ich dieselben erstmalig im Scheidetrichter wie beim Vorversuch beschrieben. Als dann der Petroläther in den Kristallisierschälchen bis auf ein Minimum verdampft war, sah man deutlich gelbe Öltropfen auf der Oberfläche schwimmen; auch am Grunde der Schälchen blieben Spuren eines gelblichen Öls, das durch den typischen Güllegeruch die Gegenwart von Urogon wahrscheinlich machte. Die Wahrscheinlichkeit wurde zur Gewissheit, als der geringe Rückstand mit Lakmuspapier neutral reagierte, mit Millon's Reagens rote Farbe gab und sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure bräunlich-rot färbte. Auch unter dem Mikroskop waren Öltropfen und nadelförmige Kristallaggregate sichtbar. Der Versuch der Extraktion der Phenole aus der übrigen wässerigen, alkalischen Flüssigkeit ergab, wie vorweg bemerkt sei, ein negatives Resultat. Der alkalisch gemachte Harnrest wurde auf dem Wasserbade konzentriert und im Katz'schen Extraktionsapparat, wie beim Vorversuch beschrieben, abermals mit reinstem Petroläther extrahiert. Die wässerige, alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert. Nach Erschöpfung mit dem gleichen Extraktionsmittel wurde die klare Flüssigkeit auf ihre Reaktion mit Millon's Reagens geprüft, eine Reaktion, die, wie erwähnt, negativ ausfiel. Nach Abdunsten des Petroläthers konnte im Kristallisierschälchen kein Rückstand mehr wahrgenommen werden.

Durch die vorstehenden Versuche dürfte einwandfrei nachgewiesen sein, dass der von Mooser[1]) in seiner Arbeit „Zur Kenntnis der aromatischen Körper des Harns" erstmalig im Kuhharn isolierte organische Körper „Urogon" auch im Harn des Pferdes, des Esels, des Schafes, der Ziege, des Schweines und des Hundes vorkommt. Was die Quantität des Urogons in den verschiedenen Harnen anbelangt, so schätzte ich, dass es am meisten im Harn des Herbivoren, weniger in dem der Omnivoren und am wenigsten in dem der Carnivoren vorkommt in Abhängigkeit von der Art der Ernährung. Dank einer Anregung des Herrn Professors Dr. Dhéré stellte ich dann einige genauere Untersuchungen über das quantitative Vorkommen des Urogons im Harn an und untersuchte gleichzeitig, ob und in welcher Menge es im menschlichen Urin vorkommt, wiederum nach der von Mooser[2]) angegebenen Methode. Wie er-

1) Mooser, l. c. S. 156—200. 1909.
2) Mooser, l. c. S. 180—182. 1909.

wähnt, unternahm ich zu diesem Zweck zunächst Versuche mit Harn vom Rind und Schwein, von welchen Tieren ich am leichtesten grössere Harnmengen beschaffen konnte, und zum Schluss untersuchte ich Harn vom Menschen, und zwar unter verschiedener Regime, d. h. bei gewöhnlicher Nahrung und bei vegetarischer Kost.

7. Rinderharn.

Im ganzen gelangten 100 Liter Rindermischharn zur Verarbeitung. Diese wurden nach und nach auf dem Schlachthofe in Emden aus den Blasen geschlachteter Tiere beiderlei Geschlechtes und verschiedenen Alters gesammelt, die sämtlich in den letzten Monaten auf der Weide gewesen waren und somit nur Grünfutter aufgenommen hatten. Der Harn reagierte alkalisch, hatte gelbbraune Farbe und das spezifische Gewicht 1,042. Er wurde in fünf Portionen von 20 Litern auf dem Wasserbade bis auf ein Zehntel seines Volumens eingedampft und hierauf zu je 500 ccm mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und, wie im Vorversuch beschrieben, destilliert, bis im letzten Destillat keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr eintrat. Zwischen 95 und 99° C. ging ein trübes, gelbliches Destillat über, welches sauer reagierte und nach Kuhstall roch. Nach Alkalisierung dieses Destillats mit Kalkmilch wurde es unter Durchleitung eines schwachen Kohlensäurestromes nochmals destilliert. Bei 96—99° C. ging ein schwach trübes, gelbliches, sauer reagierendes Destillat über, welches mit Kalilauge alkalisch gemacht wurde. Die so übergegangenen Destillate wurden vereinigt und im Scheidetrichter erstmalig mit reinstem Petroläther ausgeschüttelt. Nach Trennung der ätherischen Schicht von der wässerigen wurde die erstere langsam an der Luft verdampft und das zurückbleibende gelblich-braune Öl — Urogon — mittels der chemischen Wage gewogen. Zu diesem Zweck wurde bei diesem und den folgenden Versuchen ein Schmelztiegel vor der Stichflamme und im Exsikkator auf konstantes Gewicht gebracht und dann die Menge gewogen. Es wurden hierbei 1,402 g aus 100 Litern Rinderharn gefunden. Die wässerige, alkalische Schicht wurde auf dem Wasserbade konzentriert und im Katz'schen Extraktionsapparat nochmals extrahiert nach dem bekannten Verfahren. Der hierbei erhaltene geringe Ölrest hatte ein Gewicht von 0,082 g. Durch die erwähnten Reaktionen wurde das Öl als

„Urogon“ identifiziert. Bei obigen Zahlen addiert, ergibt auf 100 Liter Rinderharn 1,484 g Urogon = 0,001 484 %.

8. Schweineharn.

Bei diesem Versuch kamen im ganzen 100 Liter Schweinemischharn zur Verarbeitung, die ich in mehreren Wochen aus den Harnblasen geschlachteter Masttiere beiderlei Geschlechts und verschiedenen Alters auf dem Schlachthof in Emden sammelte. Der sauer reagierende Harn war trüb und hatte gelbe Farbe. Spezifisches Gewicht 1,023—1,024. Er wurde in fünf Portionen von 20 Litern auf dem Wasserbade bis auf ein Zehntel seines Volumens verdampft und zu je 500 ccm mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und darauf in bekanter Weise erstmalig destilliert, bis in den zuletzt übergehenden Destillaten keine Reaktion mit Millon's Reagens mehr eintrat. Zwischen 95 und 100° C. ging ein klares, neutral reagierendes, farbloses, stechend riechendes Destillat über. Nach Alkalisierung mit Kalkmilch wurde dieses Destillat unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes nochmals der Destillation unterworfen. Hierbei ging zwischen 96 und 100° C. ein klares, farbloses Destillat über von schwach saurer Reaktion. Nach Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion wurden die sämtlichen so überdestillierten Portionen vereinigt und im Scheidetrichter erstmalig mit reinstem Petroläther ausgeschüttelt. Nachdem die ätherische Schicht von der wässerigen getrennt worden war, wurde die erstere langsam an der Luft verdampft und das zurückbleibende gelblich-braune Öl mittels chemischer Wage gewogen. Die Wägung ergab 0,998 g. Die wässerige, alkalische Schicht wurde dann auf dem Wasserbade konzentriert und im Katz'schen Extraktionsapparat abermals nach dem mehrfach erwähnten Verfahren extrahiert. Nur an dem für Urogon typischen Güllegeruch kenntlich, liess sich mit unbewaffnetem Auge kaum ein ganz minimaler Ölrest wahrnehmen, der, mikroskopisch untersucht, nadel- und sternförmige Kristallaggregate erkennen liess. Zu wiegen war diese minimale Menge nicht. Da die übrige schon gewogene Ölmenge durch die bekannten Reaktionen als Urogon identifiziert wurde, so kommt auf 100 Liter Schweineharn 0,998 g Urogon = 0,000 998 %.

9. Menschenharn.

a) Bei gewöhnlicher Kost.

Ich untersuchte zusammen 100 Liter Mischharn vom Menschen, und zwar wurde derselbe innerhalb 14 Tagen von gesunden Erwachsenen und Kindern beiderlei Geschlechts und verschiedenen Alters gesammelt nach Aufnahme gewöhnlicher gemischter Kost. Der Harn war frisch entleert, klar, hatte hellgelbe bis gelb-rote Farbe, schwache, aber deutlich saure Reaktion. Warm aufgefangen hatte er fleischbrüheartigen Geruch, der beim Erkalten des Urins einem widerlich sauren Geruch Platz machte. Spezifisches Gewicht 1,017 bis 1,019. Der Harn wurde in fünf Portionen von 20 Litern auf dem Wasserbade auf ein Zehntel seines Volumens eingedampft und zu je 500 ccm mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde fraktioniert destilliert (vgl. Vorversuch). Zwischen 95 und 98° C. ging ein klares, farbloses, neutral reagierendes Destillat über, welches vom Anfang bis zum Schluss des Destillationsprozesses nicht mit Millon's Reagens reagierte. Nach Vereinigung dieser Destillate und Alkalisierung mit Kalkmilch unterwarf ich sie nochmals unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes der Destillation. Zwischen 96 und 101° C. ging dabei ein klares, farbloses, unangenehm riechendes Destillat über, welches sauer reagierte. Unter Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion wurden alle so erhaltenen Produkte vereinigt und im Scheidetrichter erstmalig mit reinstem Petroläther ausgeschüttelt. Danach wurde die ätherische Schicht verdampft. Als aller Petroläther bis auf ein Minimum verdampft war, sah man einige wenige Öltropfen auf der Oberfläche schwimmen, die nachher auch am Grunde des Abdampfschälchens noch zu sehen waren. Durch ihren typischen Güllegeruch liessen diese Tropfen auf die Gegenwart von Urogon schliessen, um so mehr, als sie — unter dem Mikroskop untersucht — wie bei den anderen Versuchen nadel- und sternförmige Kristallaggregate erkennen liessen. Von Reaktionen konnte ich der zu minimalen Menge wegen nur die mit Schwefelsäure und Millon's Reagens vornehmen, die die Öltropfen braunrot bzw. zwiebelrot färbten. Wägbar war die Ölmenge aus 100 Liter Menschenharn nicht. Der Versuch der Extraktion der Phenole aus der übrigen wässerigen, alkalischen Flüssigkeit fiel negativ aus, wie gleich erwähnt sei. Der alkalisch gemachte Harnrest wurde auf dem Wasserbade konzentriert und dann im Katz-

schen Extraktionsapparat, wie mehrfach geschildert, abermals mit reinstem Petroläther extrahiert. Nach Entzug eines kaum nennenswerten Ölrestes wurde die wässerige, alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert. Nach Erschöpfung mit dem gleichen Extraktionsmittel wurde die klare Flüssigkeit auf ihre Reaktion mit Millon's Reagens untersucht, welche Reaktion, wie oben bemerkt, negativ ausfiel. Nach dem Abdunsten des Petroläthers verblieb im Abdampfschälchen kein Rückstand mehr.

10. Menschenharn.

b) Bei vegetarischer Kost.

Ich untersuchte zusammen 100 Liter Menschenharn, welchen ich im Verlauf mehrerer Sommerwochen von mir selbst sammelte, und zwar nach Aufnahme rein vegetarischer Nahrung, d. h. namentlich nach Genuss von Leguminosen aller Art, Kartoffeln, Salat und Gemüse, ferner Beeren und anderen Früchten. Der Urin war frisch entleert, klar, reagierte ganz schwach sauer, hatte goldgelbe Farbe und eigenartig widerlich süssen Geruch, der namentlich beim Stehenlassen eintrat. Hierbei setzte sich aus dem klaren Harn eine schwache Trübung in Form eines Wölkchens ab, das, mikroskopisch untersucht, aus Blasenepithelien und Lymphkörperchen bestand. Spezifisches Gewicht 1,015—1,020, im allgemeinen 1,017. Der Harn wurde in fünf Portionen von 20 Litern auf dem Wasserbade bis auf ein Zehntel seines Volumens eingedampft und hierauf zu je 500 ccm mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Alsdann wurde (vgl. Vorversuch) fraktioniert destilliert. Eine Reaktion mit Millon's Reagens trat hierbei nur ganz zu Anfang auf. Bei 97—100° C. ging ein farbloses, klares, neutral reagierendes Destillat über. Nach Vereinigung dieser Destillate und Alkalisierung mit Kalkmilch destillierte ich nochmals unter Durchleiten von Kohlensäure. Hierbei ging bei 97—101° C. ein klares, ganz schwach gelbliches Destillat über, das schwach sauer reagierte und widerlich süss roch. Unter Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion wurden alle so erhaltenen Destillate vereinigt und im Scheidetrichter mit reinstem Petroläther extrahiert. Alsdann wurde die wässerige Schicht von der ätherischen sorgfältig getrennt und letztere langsam verdampft. Am Grunde des Abdampfschälchens verblieb dabei eine geringe Menge gelblichen Öls, welches typischen Güllegeruch aufwies. Ich unternahm mit

diesem Öl die im Vorversuch geschilderten Reaktionen, die es als Urogon identifizierten. Unter dem Mikroskop waren deutlich nadel- und sternförmige Kristallaggregate sichtbar. Ich wog die Ölmenge mit der chemischen Wage und fand 0,986 g Urogon. Der Versuch, aus der übrigen wässerigen Flüssigkeit Phenole zu extrahieren, fiel auch hier, wie ich gleich vorweg bemerke, negativ aus. Der alkalisch gemachte Harnrest wurde auf dem Wasserbade konzentriert und dann im Katz'schen Extraktionsapparat abermals extrahiert in der bekannten Weise. Nach Entzug eines kaum nennenswerten, nicht wägbaren Ölrestes wurde die wässerige, alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert. Nach Erschöpfung mit dem gleichen Extraktionsmittel wurde die klare Flüssigkeit auf ihre Reaktion mit Millon's Reagens geprüft, die, wie oben erwähnt, negativ ausfiel. Nach Abdunsten des Petroläthers blieb kein Rückstand weiter im Abdampfschälchen. Da der erwähnte, im Katz-schen Extraktionsapparat extrahierte Ölrest kaum nennenswert und unwägbar war, ergibt sich im ganzen 0,986 g Urogon auf 100 Liter Menschenharn bei vegetarischer Nahrung = 0,000986 %.

Mit meinen vier letzten Versuchen mit grösseren Harnmengen habe ich nicht nur gezeigt, wieviel Urogon im Harn des Rindes und des Schweines vorhanden ist, berechnet auf je 100 Liter, sondern auch, dass der neue, von Mooser[1]) entdeckte organische Körper Urogon auch im menschlichen Urin vorkommt, womit Brieger's[2]) Vermutung bestätigt worden ist. Auch fand ich sowohl durch die beiden Versuche mit Rinder- und Schweineharn wie auch durch die beiden letzten Versuche mit Menschenharn meine oben ausgesprochene Vermutung bestätigt, dass das Urogon in Abhängigkeit von der Art der Ernährung im Harn vorkommt, d. h. am meisten im Harn der Herbivoren, bzw. bei Aufnahme pflanzlicher (vegetarischer) Nahrung, weniger im Harn der Omnivoren und am wenigsten im Harn der Carnivoren.

Nachfolgend gebe ich noch eine kurze tabellarische Übersicht über meine Versuche.

---

1) Mooser, l. c. S. 156—200. 1909.
2) Brieger, l. c. S. 208. 1880.

Tabellarische Übersicht.

Versuch Nr.	Harnart	Reaktion des Harns	Verarbeitete Menge Liter	Spezifisches Gewicht	Nach Eindampfen auf ein Zehntel des Volumens erstes Destillat bei ° C.	Reaktion des ersten Destillates	Nach Behandlung m. Kalkmilch unter Durchleitung von CO_2 zweites Destillat bei ° C.	Reaktion des zweiten Destillates	Nach Alkalisierung mit KOH und Extraktion im Scheidetrichter Resultat	Quantität des Urogons auf 100 Liter Harn berechnet g
Vorversuch	Rind	alkalisch	20	1,041	95—100	sauer	95—99	schwach sauer	Urogon	—
1.	Pferd	alkalisch	20	1,031—1,034	95—102	sauer	96—99	neutral	Urogon	—
2.	Esel	alkalisch	20	1,029	95—101	schwach sauer	95—99	neutral	Urogon	—
3.	Schaf	alkalisch	10	1,019—1,021	94—100	neutral	95—98	neutral	wenig Urogon	—
4.	Ziege	alkalisch	10	1,014	95—100	neutral	94—99	neutral	wenig Urogon	—
5.	Schwein	schwach sauer	10	1,022—1,024	95—99	neutral	96—100	schwach sauer	wenig Urogon	—
6.	Hund	sauer	10	1,025—1,032	95—101	sauer	95—98	neutral	Spuren Urogon	—
7.	Rind	alkalisch	100	1,042	95—99	sauer	96—99	sauer	—	1,484
8.	Schwein	sauer	100	1,023—1,024	95—100	neutral	96—100	schwach sauer	—	0,998
9.	Mensch (gewöhnl. Kost)	schwach	100	1,017—1,019	95—98	neutral	96—101	sauer	—	Spuren Urogon
10.	Mensch (vegetar. Kost)	ganz schwach sauer	100	1,015—1,020 im Mittel 1,017	97—100	sauer	97—101	schwach sauer	—	0,986

Zusammenfassung.

Meine Untersuchungen haben somit in bezug auf das Vorkommen von Urogon im Menschen- und Tierharn ergeben:

1. Das Urogon kommt im Harn sämtlicher Haustiere und des Menschen vor.

2. Die Quantität des Urogons im Harn ist abhängig von der Art der Ernährung, d. h. es kommt am meisten vor im Harn der Herbivoren, weniger im Harn der Omnivoren, am wenigsten im Harn der Carnivoren.

3. Wie aus den Versuchen mit Menschenharn hervorgeht, ist die im Harn gebildete Urogonmenge grösser bei vegetabilischer Kost als bei gewöhnlicher Kost.

4. Die Angaben anderer Forscher über die Eigenschaften des Urogons konnten nur bestätigt werden.

5. Neue Gesichtspunkte bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Urogons konnten nicht gefunden werden bei der geringen Ausbeute.

Literatur.

1) Annal. d. Chem. u. Pharmaz. Bd. 77. 1851.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin Bd. 9. 1876.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin Bd. 11. 1879.
4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin Bd. 22. 1889.
5) Ergebn. d. Physiol. Bd. 4. 1905.
6) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 15. 1876.
7) Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Anal., 4. Aufl. 1875.
8) Hoppe-Seyler, Mediz.-chem. Untersuch. H. 2. 1867.
9) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 2. 1879.
10) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 4. 1880.
11) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 6. 1882.
12) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 7. 1882/83.
13) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 13. 1889.
14) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 17. 1893.
15) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 27. 1899.
16) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 63. 1909.
17) Liebig's Annal. d. Chem. Bd. 354. 1907.

18) Maly's Jahresber. über Tierchemie Bd. 10. 1881.
19) Neubauer-Vogel, Anleitungen zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns, 10. Aufl. 1898.
20) Pflüger's Arch. der ges. Physiol. des Menschen und der Tiere Bd. 13. 1876.
21) Proceedings of the Royal Soc. of London vol. 46. 1890.
22) Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Chemie, 7. Aufl. 1910.
23) Arnold, Repet. d. Chemie, 11. Aufl. 1903.
24) Jochmann, Experim. Physik, 14. Aufl. 1910.

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Tereg, ergebensten Dank auszusprechen für Überlassung des Themas und seinen Rat bei Bearbeitung desselben.

Verbindlichen Dank sage ich auch Herrn Professor Dr. Dhéré für seine Anregungen.

Pierersche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co. in Altenburg.